

شبیه سازی دینامیک مولکولی جداسازی مخلوط گازی متان/دی اکسید کربن با استفاده از غشاء

زئولیتی

جعفر عظمی

دانشکده علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

چکیده

گاز طبیعی به عنوان ماده اولیه اصلی در صنایع شیمیایی مورد توجه است و فرایندهای پالایش گاز دارای اهمیت فراوانی هستند. باوجود آنکه گاز متان جزء اصلی گاز طبیعی است، اما مقادیر قابل توجهی از سایر گازهای مزاحم نیز در کنار گاز متان وجود دارد. بنابراین، یکی از مهمترین مراحل پالایش گاز طبیعی، حذف این گازهای مزاحم است. یک مورد از این گازها، گاز دی اکسید کربن است که به همراه متان در ذخایر گازی یافت می شود. هدف از این پروژه، بررسی عملکرد غشای زئولیتی برای حذف این نوع گازهای مزاحم است. در این راستا مخلوط گازی متان/دی اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت و روند جداسازی دی اکسید کربن از متان با غشا زئولیتی MFI با روش شبیه سازی دینامیک مولکولی بررسی شد. به منظور جداسازی این مخلوط گازی به سیستم مورد نظر فشار هیدرواستاتیکی خارجی وارد شد و روند کار در دماهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، میزان تاثیر درصد وجود گازها در قسمت خوراک در روند جداسازی بررسی شد. نتایج نشان داد که مولکول های دی اکسید کربن قادر به عبور از غشاء بودند ولی مولکول های گازی متان قادر به عبور نبودند. پس، می توان گفت که غشا زئولیتی MFI می تواند غشاء مناسبی برای جداسازی مخلوط متان/دی اکسید کربن در صنعت باشد.

واژه های کلیدی: شبیه سازی دینامیک مولکولی، جداسازی گاز، متان، دی اکسید کربن، زئولیت.

j.azamat@cfu.ac.ir

ایمیل نویسنده مسئول:

۱-مقدمه

امروزه نانو ساختارها به واسطه بازدهی و قابلیت بالا در فرایندهای جداسازی، کاربردهای بسیار گسترده ای به عنوان غشاء در بخش های متفاوت صنعت یافته اند [۱]. در عین حال در فرایندهای جداسازی با غشاء، از فشار هیدرواستاتیک به عنوان نیروی محرکه خارجی برای جداسازی گونه های متفاوت از همدیگر استفاده می کنند. از سوی دیگر پیشرفت کامپیوترها و تکامل روش های محاسباتی، بررسی دقیق این غشاها و کارایی آنها را تسهیل کرده است. روش شبیه سازی دینامیک مولکولی به عنوان یکی از روش های محاسباتی در بررسی عملکرد غشاها در زمینه های متفاوت همچون تصفیه آب، فرایندهای دارورسانی، غشاهای زیستی و جداسازی حلال ها به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته است [۲-۵] که این امر موجب کاهش اتلاف وقت و هزینه در بررسی کارایی غشاها شده است. روش های شبیه سازی از لحاظ کم هزینه بودن، کنترل پذیر بودن و برخی مزایای دیگر نسبت به روش های آزمایشگاهی برتر هستند. به صورت واضح تر می توان گفت شبیه سازی دینامیک مولکولی به برای بررسی دقیق عبور مواد و انطباق آن با تئوری های انتقال جرم و بهبود آن و چگونگی

کارایی غشاها در ابعاد نانو و مطالعه شرایط عملیاتی خاص که در آزمایشگاه ها به صورت عملی امکان پذیر نیست یا ساختارهایی که هنوز به صورت آزمایشگاهی تولید نشده اند، مورد استفاده قرار می گیرد [۶-۹]. افزایش سریع قدرت رایانه ها نیز راه را برای شبیه سازی سیستم های گوناگون و فرایندهای فیزیکی در مقیاس اتمی گشوده است.

با توجه به اینکه مصرف انرژی در جهان رو به افزایش بوده و تقاضا برای آن نیز زیاد است، پس، توجه به منابع انرژی از اهمیت زیادی برخوردار است. گاز طبیعی یک از منابع حیاتی انرژی جهان است [۱۰، ۱۱]. بخش اصلی این گاز شامل متان است (۳۰-۹۰ درصد)، ولی در کنار آن سایر گازهای مزاحم نیز وجود دارد که شامل مولکول های گازی نیتروژن، هلیوم، دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن می باشند. بنابراین خالص سازی و حذف آلاینده های آن از ضروریات است.

در سه دهه گذشته ثابت شده است که جداسازی گاز با غشاء می تواند مزایایی نسبت به فرایندهای جداسازی پیشین داشته باشد. فناوری غشاء در فرایندهای جداسازی گازها به دلیل فقدان آلودگی، عملیات آسان، کارایی بالا و مصرف انرژی

همچنین، برای مخلوط نیتروژن/دی‌اکسیدکربن با غشای MFI در سه دمای ۲۸۲، ۳۲۳ و ۴۰۳ کلوین و تا فشار ۲۵۰ بار مورد بررسی قرار گرفت و انتخاب‌پذیری برای هر دو غشای MFI و Faujasite مولکول دی‌اکسیدکربن بود. آنها دریافتند که هر دو مخلوط گازی ذکر شده دارای نفوذ مشابه در هر سه غشای ژئولیت مورد مطالعه می‌باشد.

در سال ۲۰۱۷، چوکیان‌پی‌آم و همکارانش [۲۷]، جذب و نفوذ مخلوط گازی متان/هیدروژن توسط غشای ZIF-90 بررسی کردند. شبیه‌سازی در سه دمای متفاوت ۳۰۰، ۳۷۳ و ۴۷۳ کلوین و تا فشار ۱/۲ بار انجام شد. نتایج نشان داد که انتخاب‌پذیری با مولکول متان است و مولکول هیدروژن نسبت به مولکول متان کمتر جذب می‌شود. این امر به دلیل جاذبه قوی بین مولکول‌های متان و اتم‌های شبکه ZIF-90 است. مقدار انتخاب‌پذیری برای مخلوط متان/هیدروژن حدود ۱۴/۲ در دمای اتاق بدست آمد. همچنین، پیش‌بینی کردند که انتخاب‌پذیری غشاء برای این مخلوط با افزایش دما از ۳۰۰ کلوین به ۴۷۳ کلوین از مقدار ۳/۹ به مقدار ۹/۱ افزایش یابد.

در سال ۲۰۱۱، بتیستی و همکارانش [۲۸]، به بررسی جذب دی‌اکسیدکربن، متان، نیتروژن و هیدروژن و مخلوط‌های دوتایی آنها با غشاهای ZIF-2 تا ZIF-10 با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداختند. نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان داد که سه مورد از این غشاها یعنی (ZIF-5، ZIF-7 و ZIF-9) می‌توانند مولکول هیدروژن را جداسازی کنند که مقدار نفوذ آن سریع‌تر از سایر گونه‌ها است. همچنین، به این نتیجه رسیدند که غشای ZIF-4 به عنوان بهترین غشاء برای انواع زیادی از جداسازی گازها مناسب است. جذب همه گونه‌های گازی در دمای ۲۹۸ کلوین تا فشار ۱۰۰ bar و در غشاهای ZIF-2، ZIF-4، ZIF-5، ZIF-8 و ZIF-9 بررسی کردند. در مورد مولکول دی‌اکسیدکربن غشای ZIF-2 بیشترین جذب را در بین این غشاها داشت که بیشترین جذب در فشار ۴۵ bar بدست آمد. همچنین، بیشترین جذب مولکول CH₄ توسط غشاهای ZIF-2 و ZIF-8 در فشار ۵۰ bar بود و در مورد مولکول نیتروژن نیز جذب همانند مولکول متان بود. در مورد مولکول هیدروژن بهترین جذب با غشای ZIF-9 انجام شد. مخلوط‌های گازی که جذب آنها بررسی شدند، مخلوط‌های گازی CO₂/H₂، CO₂/N₂، CO₂/CH₄ بودند و غشاهای ZIF-7 و ZIF-9 بهترین عملکرد را در این مورد داشتند.

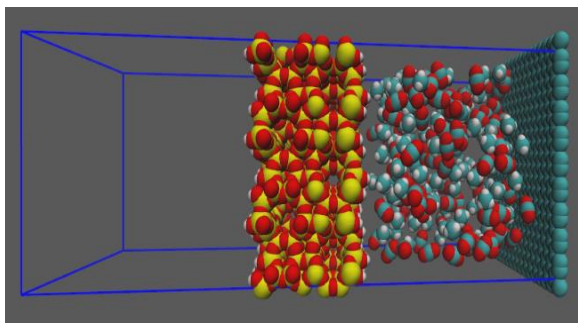
با توجه به مطالب عنوان شده و با توجه به این که در جداسازی مخلوط‌های گازی هنوز موارد بسیاری وجود دارد که نیاز به بررسی دارد، پس، در این پژوهش بررسی جداسازی مخلوط گازی متان/دی‌اکسیدکربن با غشاء سه بعدی ژئولیت MFI با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مدنظر قرار گرفت. در واقع هدف جداسازی در مخلوط گازی حاضر، جدا کردن مولکول‌های گازی دی‌اکسیدکربن از مخلوط است. همچنین، با اعمال پارامترهای تنظیم‌کننده مناسب مانند دما،

و هزینه کم، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۳، ۱۲]. غشاء مناسب برای فرایندهای جداسازی گاز باید دارای انتخاب‌پذیری بالا و مقاومت خوب در شرایط متفاوت باشد [۱۴]. کارایی این فناوری به انتخاب مواد غشایی، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنها و مکانیسم نفوذ در آنها بستگی دارد [۱۵].

دو عامل مهم در جداسازی گاز در غشاها، نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری آن است [۱۶]. مواد متخلخل به عنوان کاتالیزور، غشاء و جاذب‌ها به طور گسترده در صنایع نفت و فرایندهای شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. جداسازی مخلوط‌های گازی یا مایع از طریق مواد متخلخل در حال حاضر مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱۷]. در مطالعات غشایی انواع متفاوتی از غشاها در دسترس می‌باشد که از جمله می‌توان به ژئولیت‌ها، نانولوله‌های کربنی، نانولوله‌های بورنیتریدی، نانولوله‌های سیلیکون کربیدی، گرافن، مواد بسپاری، ژئولیت‌ها و ... اشاره کرد. ژئولیت‌های متفاوتی در مطالعات تجربی و تئوری به عنوان غشاء در فرایندهای جداسازی گازها مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۸-۲۱]. از بین موارد اشاره شده، در این کار غشای ژئولیتی (MFI (mordenite framework inverted) مورد توجه قرار گرفت. غشاهای ژئولیتی با توجه به خاصیت غربالگری مولکولی که ناشی از تخلخل فضایی آنهاست، می‌توانند جزء یا اجزاء مورد نظر را از یک مخلوط گازی جدا کنند. عامل تعیین‌کننده در جداسازی انواعی خاص از مولکول‌ها توسط یک غشای ژئولیتی، تفاوت در اندازه منافذ غشاء جداکننده است [۲۲، ۲۳].

با توجه به مطالب گفته شده، جداسازی گاز توسط غشاء به یک حوزه پژوهشی فعال تبدیل شده است [۲۴]. در حوزه جداسازی گازها لیو و همکارانش [۲۵] به صورت تئوری جداسازی انتخاب‌پذیر مخلوط‌های گازی CO₂/CH₄، CO₂/N₂ و CH₄/N₂ را با غشای ZIF-۶۸ و ZIF-۶۹ بررسی کردند. نتایج کار آنها نشان داد که غشای ZIF-۶۹ بازده بهتری در جداسازی دارد.

در سال ۲۰۰۵، جیا و همکارانش [۲۶]، جداسازی دو مخلوط گازی نیتروژن/اکسیژن و نیتروژن/دی‌اکسیدکربن با استفاده از سه غشای ژئولیت Chabazite، Faujasite و MFI با روش دینامیک مولکولی انجام دادند. در این مطالعه اثر دما، فشار و انتخاب‌پذیری مولکول‌ها نسبت به هم بررسی شد. مخلوط نیتروژن/اکسیژن با غشای MFI در دو دمای ۲۴۲ و ۳۲۳ کلوین و تا فشار ۳۰۰ بار بررسی شد. مشاهده کردند که انتخاب‌پذیری غشای MFI در این مخلوط نسبت به مولکول اکسیژن بود، در حالی که در غشای Faujasite انتخاب‌پذیری به مولکول نیتروژن بود. همچنین با افزایش فشار و دما، نفوذپذیری کاهش یافت. در غشای Chabazite مخلوط گازی نیتروژن/اکسیژن در دمای ۳۲۳ کلوین و فشار ۵۰۰ بار مورد بررسی قرار گرفت و انتخاب‌پذیری نسبت به مولکول اکسیژن بدست آمد. از نتایج گزارش شده مشاهده شد که نفوذپذیری Chabazite در مقایسه با غشای MFI کمتر است که به دلیل کوچک تر بودن اندازه منافذ غشای Chabazite از اندازه منافذ غشای MFI است.



شکل ۱. جعبه شبیه‌سازی شامل غشا، مولکول‌های گازی متان و دی‌اکسیدکربن و گرافن (رنگ‌های زرد، قرمز، سفید و فیروزه‌ای به ترتیب اتم‌های سیلیکون، اکسیژن، هیدروژن و کربن هستند).

همه شبیه‌سازی‌ها با استفاده از نرم افزار NAMD2.13 [۳۱] اجرا شد. از میدان نیروی [۳۲] CHARMM 27 استفاده شد و از VMD 1.9.3 برای مدل‌سازی و بررسی داده‌ها استفاده شد [۳۳]. در ابتدا سلول شبیه‌سازی با به حداقل رساندن انرژی، تعادل یافت و پس از رسیدن به دمای مورد نظر، هر شبیه‌سازی در مدت زمان ۲۰ نانوثانیه با گام زمانی ۱ فمتوثانیه اجرا شد. به منظور اطمینان از صحت نتایج شبیه‌سازی، هر شبیه‌سازی حداقل ۴ بار تکرار شد. سپس، از نتایج حاصل از آنها میانگین‌گیری شده است. تمام شبیه‌سازی‌های تحت مجموعه کانونیکال که دما و حجم و تعداد مولکول ثابت است، اجرا و دمای سیستم با استفاده از ترموستات لانگوین کنترل شد [۳۴].

در سیستم طراحی شده، شرایط مرزی متناوب در همه جهات سیستم اعمال شد. برهمکنش‌های وان‌دروالسی در فاصله قطع ۱۲ آنگستروم محاسبه شد و پتانسیل لندارد جونز ۶-۱۲ مورد استفاده قرار گرفت. از روش مش ذرات اوالد (PME) برای محاسبه برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی دوربرد استفاده شد [۳۵]. همچنین برهم‌کنش بین گونه‌های متفاوت در سیستم با استفاده از قوانین ترکیب لورنز-برتوله محاسبه شده است. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در دماهای ۳۲۳، ۳۴۸ و ۳۶۸ کلین برای بررسی تأثیر دما بر عملکرد جداسازی گازها با غشاء MFI اجرا شد. همچنین، تأثیر فشارهای اعمالی برای جداسازی مخلوط گازی موردنظر، تا ۱۰ مگاپاسکال مورد بررسی قرار گرفت.

این فشار به عنوان نیروی محرکه برای جداسازی مخلوط‌های گازی به منظور عبور مولکول‌های گازی با غشاء به سیستم اعمال می‌شود. برای اعمال فشار خارجی به سیستم مورد نظر در نرم افزار NAMD، از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$F = \frac{\Delta P \times A}{n} \quad (1)$$

که در این معادله F نیروی وارد برای هر مولکول گاز بر حسب پیکونیوتن است، ΔP فشار اعمالی بر سیستم بر حسب پاسکال،

فشار، و غلظت عملکرد جداسازی مورد بررسی قرار گرفت و بهبود یافت.

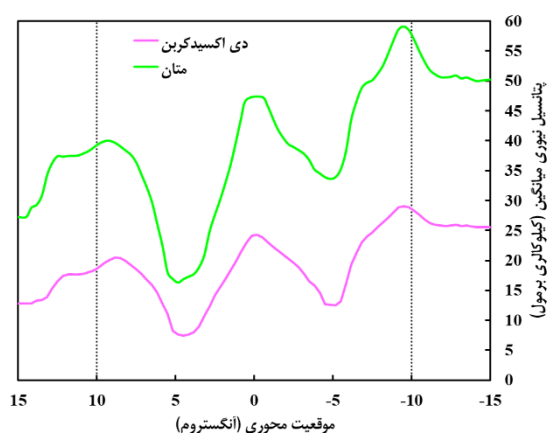
۲- بخش محاسبات

محاسبات دینامیک مولکولی یکی از دقیق‌ترین روش‌ها برای بررسی برهم‌کنش بین ساختارهای مواد شیمیایی در مقیاس اتمی است. این روش پنجره‌ای را برای رفتار میکروسکوپی یک سیستم نانومقیاس از طریق محاسبه موقعیت هر اتم در طول یک دوره زمانی خاص باز می‌کند. دینامیک مولکولی به شبیه‌سازی رایانه‌ای حرکت فیزیکی اتم‌ها و مولکول‌ها با استفاده از قانون دوم نیوتن اشاره دارد. در این پژوهش با توجه به این ویژگی‌های روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، از آن برای بررسی جداسازی مخلوط گازی متان/دی‌اکسیدکربن با غشاء سه بعدی زئولیت MFI استفاده شد.

ساختار غشاء استفاده شده از پایگاه اطلاعاتی IZA به دست آمد [۲۹]. قطر حفره‌های موجود در این غشاء برابر ۵/۳ آنگستروم هست [۳۰] که این ابعاد برای عبور گازهای مورد نظر یعنی متان و دی‌اکسیدکربن مناسب است. جعبه شبیه‌سازی با ابعاد $38 \times 38 \times 80 \text{ \AA}^3$ ساخته شد. در وسط جعبه شبیه‌سازی غشاء زئولیتی قرار داده شد و مخلوط گازی مورد نظر به تعداد ۱۰۰ مولکول متان و ۱۰۰ مولکول دی‌اکسیدکربن در یک طرف غشاء (قسمت خوراک) قرار گرفت. در انتهای قسمت خوراک از صفحه گرافن به عنوان دیوار جداکننده استفاده شد (شکل ۱). این صفحه گرافن در انتهای جعبه شبیه‌سازی به منظور جلوگیری از تداخل قسمت خوراک و گازهای نفوذ کرده استفاده می‌شود.

برای جلوگیری از جابجایی، صفحه گرافن، در جعبه شبیه‌سازی در طول شبیه‌سازی ثابت شد. در مورد غشاء زئولیتی استفاده شده نیز باید گفت که صرفنظر کردن از حرکات همه اتم‌های غشا می‌تواند منجر به تسریع انجام شبیه‌سازی‌ها شود. برای مطالعاتی که در آنها خواص مکانیکی زئولیت مورد توجه است، توصیف دقیق برهم‌کنش‌های بین هر اتم غشاء مهم است. ولی در این پژوهش بیشتر به دنبال بررسی اثرگذاری غشاء مورد نظر در فرایند جداسازی گازها بودیم و در این نوع کارها تأثیر انعطاف‌پذیر بودن کل غشاء در روند جداسازی چندان زیاد نیست. بدین منظور و هم به منظور کاهش قابل توجه هزینه‌های محاسباتی، اتم‌های سیلیسیم و اکسیژن غشاء صلب نگه داشته شدند اما گروه‌های هیدروکسیل بر سطح غشاء انعطاف‌پذیر بودند.

مولکول های متان به مراتب بیشتر از مولکول دی اکسیدکربن است. مقدار سد انرژی برای مولکول های متان به قدری زیاد است که آنها قادر نبودند حتی با اعمال فشار خارجی نیز از غشا عبور کنند و در مقابل، این مقدار سد انرژی برای مولکول های دی اکسیدکربن به مراتب کمتر بود، به نحوی که با اعمال فشار خارجی به سیستم، این مولکول ها توانستند به این سد انرژی غلبه کرده و از غشا مورد نظر عبور کنند. این روند در نمودار پتانسیل نیروی میانگین با روند بدست آمده از شبیه سازی های دینامیک مولکولی انجام شده در تطابق کامل هست که در ادامه به نتایج حاصل از شبیه سازی ها خواهیم پرداخت.



شکل ۲. پتانسیل نیروی میانگین مولکول های گازی متان و دی اکسیدکربن

در این بخش، به بررسی تعداد مولکول های گازی عبوری از غشاء در طول زمان شبیه سازی می پردازیم. همان طور که در نمودار پتانسیل نیروی میانگین نیز نشان داده شد، مولکول های متان به دلیل شعاع سینتیکی بزرگتر نسبت به دی اکسیدکربن، با سد انرژی بزرگی مواجه شدند و قادر به عبور از حفره های غشاء نبودند ولی مولکول های گازی دی اکسیدکربن به دلیل شعاع سینتیکی کوچکتر و ممانعت دافعه ای کمتر، قادر به عبور از غشاء شدند.

در شکل ۳، تعداد مولکول های دی اکسیدکربن عبوری از غشاء در طول زمان شبیه سازی در سه دمای ۲۹۸، ۳۲۳ و ۳۴۸ کلوین در فشارهای اعمالی متفاوت نشان داده شده است. اگر چه در فشارهای اعمالی بالا، تعدادی از مولکول های متان نیز توانستند وارد غشا مورد نظر شوند ولی قادر به خروج از آن نبودند.

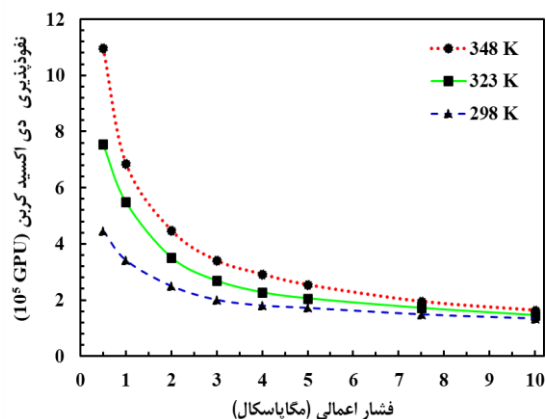
و A سطح غشاء ژئولیت بر حسب مترمربع و n تعداد اتم های گاز است. این روش در بسیاری از کارهای دیگر نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۳۶-۴۱]. گستره فشار اعمالی به سیستم در این پژوهش تا فشار ۱۰ مگاپاسکال بود. برای بررسی احتمال عبور یا عدم عبور یک گونه شامل اتم یا مولکول از یک مسیر خاص مانند داخل یک غشاء، می توان از محاسبات پتانسیل نیروی میانگین بهره برد. در این پژوهش برای بدست آوردن پتانسیل نیروی میانگین، از روش نمونه برداری چتری [۴۲] استفاده شد. بدین منظور یک پتانسیل بایاس هماهنگ برای هر مولکول گازی تست شد. گونه های مورد نظر در جهت z سیستم، از ۱۵- تا ۱۵+ آنگستروم در حال حرکت قرار گرفتند و البته این حرکت آنها به صورت افزایش ۰/۵ آنگسترومی در هر مرحله از شبیه سازی اتفاق افتاد. هر گونه مولکولی یک محدودیت هماهنگ به مقدار $2 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ را در جهت z تحمل کرد. این مقدار از محدودیت هماهنگ به گونه ای انتخاب می شود که بین پنجره های پنجره سازی هم پوشانی کافی وجود داشته باشد. هر کدام از پنجره های شبیه سازی، به مدت ۱ نانوثانیه شبیه سازی شده و در نهایت اطلاعات بدست آمده با استفاده از برنامه WHAM [43] آنالیز شد تا پتانسیل نیروی میانگین گونه های گازی در سیستم مورد نظر بدست آید.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

در این پژوهش، غشای ژئولیتی MFI به منظور جداسازی مخلوط گازی متان/دی اکسیدکربن مورد استفاده قرار گرفت و فرایند جداسازی در فشارهای هیدرواستاتیکی متفاوت و دماهای متفاوت انجام گرفت. در ابتدا، نسبت گازهای موجود به صورت ۱:۱ (از هر گاز ۱۰۰ مولکول) انتخاب شد و این مخلوط در بخش خوراک جعبه شبیه سازی قرار گرفت. با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی روند حرکتی مولکول های گازی در طول شبیه سازی رصد شد و تعداد گونه های عبوری از غشاء ثبت شد. شعاع سینتیکی مولکول متان ۳/۸ آنگستروم و مولکول دی اکسیدکربن برابر ۳/۳ آنگستروم است. برای جداسازی این مخلوط گازی از همدیگر، فشار هیدرواستاتیکی به سیستم اعمال شد. زیرا در صورت عدم اعمال فشار خارجی، عبور گازها از غشاء و جداسازی رخ نداد. اگرچه به دلیل فشار اولیه سیستم، تعداد کمی از مولکول های گازی توانستند وارد غشاء مربوطه شوند ولی قادر به خروج از آن نبودند. به هرحال پس از اعمال فشار خارجی، مولکول های دی اکسیدکربن قادر به خروج از غشاء شدند، اما مولکول های متان همچنان قادر به انجام این امر نبودند.

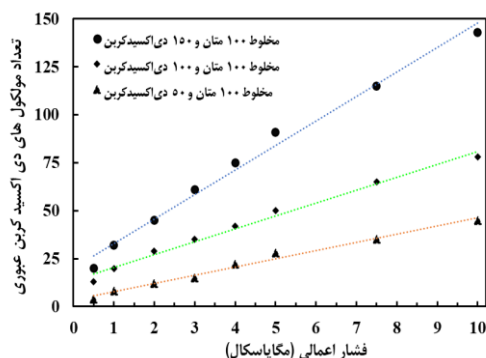
در این کار پژوهشی، پتانسیل نیروی میانگین مولکول های گازی محاسبه شد که در شکل ۲ نمایش داده شده است. با استفاده از این پارامتر، عبور و یا عدم عبور هر یک از گونه های مولکولی موجود در سیستم قابل پیش بینی است و نتایج حاصل از آن کاملاً منطبق بر نتایج حاصل از شبیه سازی است. همان طور که در شکل ۲ نیز واضح است، سد انرژی برای عبور

رسید. با توجه به شکل بالا در هر دما، با افزایش فشار اعمالی، نفوذپذیری دی اکسیدکربن روند کاهشی به خود می گیرد. این پدیده به دلیل مسمومیت غشایی در فشارهای بالا است.

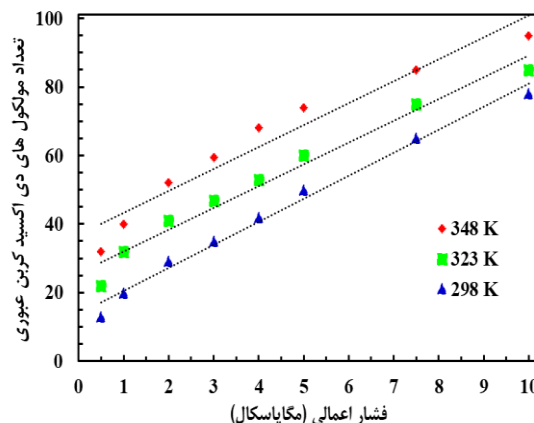


شکل ۴. نفوذپذیری مولکول های دی اکسید کربن از غشاء در دماها و فشارهای متفاوت

در این پژوهش، همان طور که نتایج نشان می دهد غشاء مورد نظر، انتخاب پذیری بسیار خوبی نسبت به دی اکسید کربن در مقابل متان از خود نشان داد. برای بررسی پارامتر غلظت تعداد مولکول های مخلوط گازی متان/دی اکسیدکربن را در قسمت خوراک تغییر دادیم. بدین صورت که یک بار تعداد مولکول های دی اکسیدکربن را ۱۵۰ و بار دیگر ۵۰ قرار دادیم تا تاثیر افزایش و کاهش غلظت گونه عبوری را در میزان نفوذپذیری آن بررسی کنیم. از آنجایی که مولکول های متان قادر به عبور از غشاء نبود، پس، در هر دو سیستم جدید، تعداد مولکول های متان را مساوی با تعداد اولیه آنها یعنی ۱۰۰ مولکول در نظر گرفتیم. شکل ۵ تعداد مولکول های دی اکسیدکربن عبوری در این سیستم های جدید را نشان می دهد. در سیستم شامل ۵۰ دی اکسیدکربن و ۱۰۰ متان، به دلیل زیاد بودن تعداد متان های سیستم نسبت به دی اکسیدکربن، این مولکولها نقش بازدارندگی خود را در جلوگیری از عبور مولکول های دی اکسیدکربن بیشتر نشان دادند. این نقش بازدارندگی متان در سیستمی با ۱۵۰ دی اکسیدکربن و ۵۰ متان، کمتر بروز کرد.



شکل ۵. تعداد مولکول های گازی دی اکسیدکربن عبوری از غشاء در دمای ۲۹۸ کلوین و فشارهای متفاوت با غلظت های متفاوت



شکل ۳. تعداد مولکول های گازی دی اکسیدکربن عبوری از غشاء در دماها و فشارهای اعمالی متفاوت

همان طور که در این شکل دیده می شود، با اعمال سه دمای متفاوت، تاثیر افزایش دما در فرایند جداسازی بررسی شد. با اعمال افزایش دما به سیستم، مولکول های دی اکسیدکربن به دلیل شعاع سینتیکی کوچکتر، بیشتر عبور می کند. البته دلیل اصلی افزایش تعداد گاز عبوری با افزایش دما، بیشتر به دلیل افزایش انرژی جنبشی گونه های گازی مورد بررسی در دماهای بالاتر است. تاثیر این پدیده در گونه ای با جرم مولی سنگین تر بیشتر بود (جرم مولی دی اکسیدکربن برابر ۴۴ گرم بر مول و جرم مولی متان ۱۶ گرم برمول است). پس، با توجه به نتایج حاصل و با استفاده از این غشاء در شرایط دمایی و فشاری مشخص می توان با جداسازی مولکول های دی اکسیدکربن، به سیستم حاوی متان خالص دسترسی پیدا کرد.

همچنین، برای بررسی عملکرد غشای ژئولیت، تعیین نفوذپذیری غشاء نسبت به هر یک از مولکول های گازی الزامی است. برای محاسبه نفوذ گاز، تعداد مولکول های گازی که در طی شبیه سازی از طریق منافذ غشای ژئولیت نفوذ کرده اند مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. میزان نفوذ گاز به طور کلی به صورت زیر تعریف می شود [۴۴]:

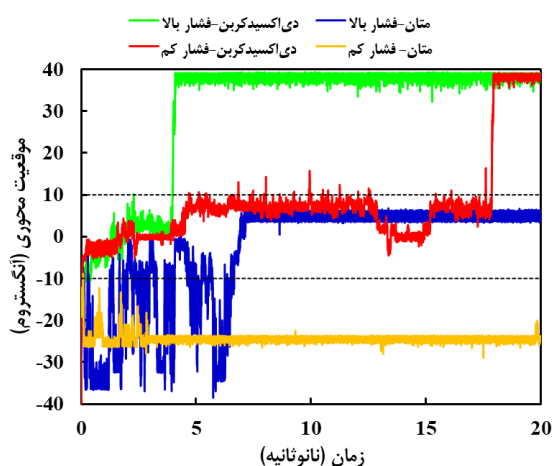
$$(۲) \quad \text{تعداد گازهای عبوری} = \frac{\text{تعداد گازهای عبوری}}{\text{سطح مقطع غشاء} \times \text{فشار اعمالی} \times \text{زمان}}$$

که فرمول بالا نشان دهنده تعداد گازهای عبوری از غشاء تقسیم بر سطح مقطع، فشار اعمالی و زمان است. واحد اندازه گیری نفوذ گازها GPU است که $1 \text{ gas permeance unit} = 3.35 \times 10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ است.

همان طور که پیشتر نیز اشاره شد، عبور هیچ گونه مولکول متان از طریق غشاء در گستره دما و فشارهای اعمال شده مشاهده نشد. بیشترین مقدار نفوذ مولکول های دی اکسیدکربن در دمای ۲۹۸ کلوین مقدار $4/46 \times 10^0 \text{ GPU}$ به دست آمد. همچنین، در دمای ۳۴۸ کلوین این مقدار به $10/98 \times 10^0 \text{ GPU}$

پس از نفوذ به داخل غشاء، در داخل آن ماندند و تعدادی کمی از آنها توانست از غشاء عبور کند (خط سبز). البته این روند در مورد مولکولهای متان به نحوی رخ داد که در کل فشارهای اعمالی، عبوری برای این گونه مشاهده نشد که این پدیده به دلیل ممانعت فضایی و سد انرژی زیادی بود که برای متان در داخل غشاء رخ می دهد و حتی برخی مواقع نه تنها خود مولکولهای متان قادر به عبور از غشاء نبودند، بلکه به عنوان مانعی برای عبور مولکول های دی اکسیدکربن نیز می شدند. در واقع در فشارهای پایین مولکول های متان حتی قادر به ورود به غشاء نبودند (خط قرمز) و در فشارهای بالا تنها توانستند به غشاء وارد شوند ولی عبوری رخ نداد (خط سیاه).

یکی دیگر از کمیت های مورد بررسی در این پژوهش، موقعیت مولکول های گازی در طول زمان شبیه سازی است که در شکل ۷ نشان داده شده است. برای بدست آوردن این پارامتر مسیر حرکتی یکی از مولکول های گازی متان و دی اکسیدکربن به صورت تصادفی در جعبه شبیه سازی در دو فشار بالا و کم در طول ۲۰ نانوثانیه زمان شبیه سازی بررسی شد.

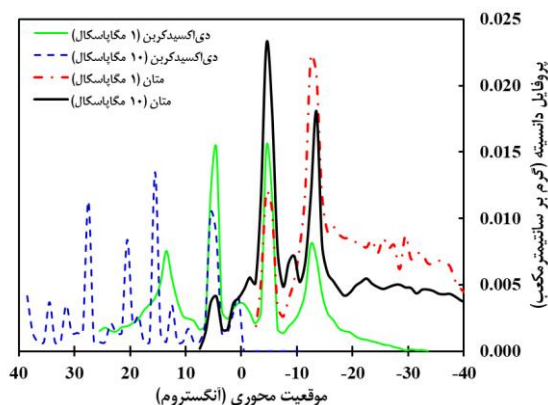


شکل ۷. موقعیت مولکولهای گازی دی اکسیدکربن و متان در طول زمان شبیه سازی در داخل جعبه در فشارهای بالا (۱۰ مگاپاسکال) و کم (۱ مگاپاسکال) در دمای ۲۹۸ کلوین. خطوط نقطه چین موقعیت غشاء را در جعبه شبیه سازی نشان می دهد.

همان طور که در شکل مشخص است، مولکول دی اکسیدکربن در هر دو فشار کم و زیاد توانسته است که از غشاء عبور کند، با این تفاوت که این عبور در فشارهای کم، پس از سپری شدن زمان زیادی از شبیه سازی رخ داده (خط قرمز) و در این فشار مولکولهای گازی مدت زیادی را در داخل غشاء سپری کرده اند و در نهایت از آن خارج شده اند. ولی در فشارهای بالا، مولکول دی اکسیدکربن در همان اوایل شبیه سازی توانسته که وارد غشاء شده و از آن خارج شود (خط سبز). در واقع با افزایش فشار اعمالی زمان عبور مولکولها از سمت خوراک به سمت دیگر غشاء، کاهش یافته است. این فرایند برای مولکول متان به نحو دیگری است. به طوری که در فشارهای کم، حتی این مولکولها قادر به ورود به داخل غشاء

برای توضیح مکانیسم عبور گازها از غشاء دو مکانیسم مورد توجه است: مکانیسم جریانی و مکانیسم حلالیت-نفوذ [۴۵]. در مکانیسم جریانی، مولکول های گازی با عبور از غشاء مربوطه جداسازی می شوند. این مکانیزم در غشاهایی با اندازه حفرات بزرگتر از ۱۰ آنگستروم رخ می دهد. در مکانیسم حلالیت- نفوذ اندازه حفره های غشاء در حوالی ۵ آنگستروم است. این اندازه در گستره حرکت و لرزه های مولکولی است و فضاهای خالی در یک جای ثابت قرار ندارند. بر اساس این مکانیزم، مولکولها ابتدا از لایه مرزی تشکیل شده بر سطح غشاء به سمت غشاء نفوذ کرده، سپس، عمل جذب اتفاق افتاده و بعد از نفوذ، از سمت دیگر غشاء جدا می شوند. نکته قابل توجهی که در این مدل وجود دارد این است که عمل جداسازی به دو علت، یعنی تفاوت در حلالیت و تفاوت در نفوذپذیری صورت می پذیرد. در غشاء مورد استفاده در این پژوهش نیز مکانیسم حلالیت- نفوذ حاکم است [۴۶].

همان طور که اشاره شد، در فرایند حاضر جذب گازها در داخل غشاء عامل مهمی در جداسازی بود. برای بررسی این پدیده و چگونگی تاثیر آن، توزیع مولکول های گازی در جعبه شبیه سازی با استفاده از نمودار چگالی مولکولهای گازی دی اکسیدکربن و متان در شکل ۶ مورد بررسی قرار گرفت. غشاء MFI مورد استفاده در این کار، در وسط جعبه شبیه سازی در موقعیت $10 < z < 10$ قرار گرفته بود. در ابتدای شبیه سازی مولکولهای گازی در کل بخش خوراک جعبه شبیه سازی شده، پخش شده بودند. پس از اعمال فشار به سیستم، مولکول های گازی رفته رفته به سطح غشاء مورد نظر نزدیک شدند.



شکل ۶. نمودار چگالی مولکولهای گازی دی اکسیدکربن و متان در فشارهای اعمالی کم و زیاد.

در شکل ۶ نیز همانطور که مشاهده می شود، در نواحی نزدیک به غشاء پیکههایی با شدت زیاد مشاهده می شود که ناشی از تجمع مولکولهای گازی در نزدیکی غشاء هستند. البته رفتار مولکولهای گازی در فشارهای کم و زیاد متفاوت بود، به نحوی که در فشارهای زیاد، مولکولهای گازی (فقط دی اکسید کربن) پس از ورود به غشاء، توانستند از آن خارج شوند (خط آبی). ولی در فشارهای کم، بیشتر مولکولهای دی اکسید کربن

- [10] C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E.J.F. Kentish, 96, 15-28, (2012).
- [11] C. Sun, B. Wen, B.J.C.E.S. Bai, 138, 616-621, (2015).
- [12] Y. Peng, Y. Li, Y. Ban, W.J.A.C. Yang, 129, 9889-9893, (2017).
- [13] P. Bernardo, E. Drioli, G.J.I. Golemme, e.c. research, 48, 4638-4663, (2009).
- [14] P. Pandey, R.J.P.i.P.S. Chauhan, 26, 853-893, (2001).
- [15] B. Freeman, Y. Yampolskii, I. Pinnau, Materials science of membranes for gas and vapor separation, John Wiley & Sons, 2006.
- [16] A. Hatami, I. Salahshoori, N. Rashidi, D. Nasirian, Chinese Journal of Chemical Engineering, 28, 2267-2284, (2020).
- [17] W. Zhiqiang, L. Zhiping, W. Wenchuan, F. Yiqun, X. Nanping, Chinese journal of chemical engineering, 16, 709-714, (2008).
- [18] G. Zhou, Z. Du, Y. Ma, Y. Zhang, H. Wu, X. Sun, W. Song, X. Zhang, Y. Jiao, G.J.C.M.S. Lu, 181, 109755, (2020).
- [19] Z. El Oufir, H. Ramézani, N. Mathieu, S.J.C.M.S. Delpeux, 199, 110572, (2021).
- [20] P.S. Murugiah, P.C. Oh, K.K.J.C.J.o.C.E. Lau, 26, 2385-2390, (2018).
- [21] C.J.J.M.T.R. Kanyi, 60, 25-28, (2016).
- [22] S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, K. Nakayama, K. Yajima, S. Yoshida, Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, 6989-6997, (2007).
- [23] S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, S. Yoshida, Microporous and Mesoporous Materials, 98, 62-69, (2007).
- [24] Z. Wang, Virginia Tech, 2012.
- [25] B. Liu, B. Smit, J. Phys. Chem. C, 114, 8515-8522, (2010).
- [26] W. Jia, S. Murad, The Journal of chemical physics, 122, 234708, (2005).
- [27] T. Chokbunpam, S. Fritzsche, J. Caro, C. Chmelik, W. Janke, S. Hannongbua, The Journal of Physical Chemistry C, 121, 10455-10462, (2017).
- [28] A. Battisti, S. Taioli, G. Garberoglio, Microporous Mesoporous Mater., 143, 46-53, (2011).
- [29] D. Pacilé, J.C. Meyer, A. Fraile Rodríguez, M. Papagno, C. Gómez-Navarro, R.S. Sundaram, M. Burghard, K. Kern, C. Carbone, U. Kaiser, Carbon, 49, 966-972, (2011).
- [30] M. Limlamthong, S. Tesana, A.C.J.A.P.T. Yip, 31, 1274-1279, (2020).
- [31] J.C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R.D. Skeel, L. Kale, K.J.J.o.c.c. Schulten, 26, 1781-1802, (2005).
- [32] A.D. MacKerell Jr, D. Bashford, M. Bellott, R.L. Dunbrack Jr, J.D. Evanseck, M.J. Field, S. Fischer, J. Gao,

نیستند و در همان سمت خوراک باقی می ماند (خط زرد) ولی در فشارهای بالا این توانایی را دارند که حداقل به داخل غشاء نفوذ کنند، هر چند که قادر به خروج از آن نبودند (خط آبی).

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی نشان داده شد که غشا ژئولیتی MFI می تواند به صورت موثری در جداسازی دی اکسیدکربن از متان کارایی داشته باشد. برای بررسی فرایند جداسازی، شبیه سازی های دینامیک مولکولی در سه دمای متفاوت ۲۹۸، ۳۲۳ و ۳۴۸ کلوین و در حضور فشار هیدرواستاتیکی اعمالی انجام شد. نتایج نشان داد که مولکول های دی اکسیدکربن می توانند از حفره های موجود در غشاء عبور کنند، در حالی که مولکول های متان این توانایی را نداشتند و در سمت چپ غشا و یا در داخل غشا ماندند. همچنین نتایج شبیه سازی با استفاده از محاسبات پتانسیل نیروی میانگین نیز تایید شد. بیشترین مقدار نفوذ گاز دی اکسیدکربن در دمای ۲۹۸ کلوین از طریق غشا استفاده شده، مقدار $4/46 \times 10^6$ GPU بدست آمد. با توجه به انتخاب پذیری بالای این غشا نسبت به مولکول دی اکسید کربن، می توان ادعا کرد که این غشاء می تواند به عنوان یک غشا خوب در فرایند جداسازی مخلوط متان/دی اکسیدکربن عمل کند.

تقدیر و تشکر

این مقاله برگرفته از طرح پژوهشی با شماره قرارداد ۵۰۱۰۰/۶۹۲ مورخ ۱۴۰۰/۹/۲۴ می باشد که با حمایت مالی دانشگاه فرهنگیان کشور انجام گرفته است.

۵- منابع

- [1] K.P. Lee, T.C. Arnot, D. Mattia, J. Membr. Sci., 370, 1-22, (2011).
- [2] M. Heiranian, A.B. Farimani, N.R. Aluru, Nat. Commun., 6, 8616, (2015).
- [3] D. Cohen-Tanugi, J.C. Grossman, J. Chem. Phys., 141, 074704, (2014).
- [4] A. Khataee, J. Azamat, G. Bayat, Computational Materials Science, 119, 74-81, (2016).
- [5] J. Azamat, A. Khataee, F. Sadikoglu, Journal of Molecular Liquids, 249, 110-116, (2018).
- [6] J. Azamat, A. Khataee, Comput. Mater. Sci, 128, 8-14, (2017).
- [7] A. Barzegar, A. Mansouri, J. Azamat, J. Mol. Graphics Modell., 64, 75-84, (2016).
- [8] J.R. Werber, C.O. Osuji, M. Elimelech, Nat. Rev. Mater., 1, 16018, (2016).
- [9] J. Azamat, A. Khataee, Comput. Theor. Chem., 1098, 56-62, (2016).



- H. Guo, S. Ha, The journal of physical chemistry B, 102, 3586-3616, (1998).
- [33] W. Humphrey, Dalke, A. and Schulten, K., J. Molec. Graphics, 14, pp. 33-38., (1996).
- [34] G. Wu, D.H. Robertson, C.L. Brooks III, M. Vieth, Journal of computational chemistry, 24, 1549-1562, (2003).
- [35] T. Darden, D. York, L. Pedersen, The Journal of chemical physics, 98, 10089-10092, (1993).
- [36] J.J.C.M.S. Azamat, 187, 110118, (2021).
- [37] C. Fang, H. Wu, S.-Y. Lee, R.L. Mahajan, R.J.C. Qiao, 136, 262-269, (2018).
- [38] Y. Wang, Z. He, K.M. Gupta, Q. Shi, R.J.C. Lu, 116, 120-127, (2017).
- [39] A. Hasanzadeh, S. Pakdel, J. Azamat, H. Erfan-Niya, A. Khataee, Chem. Phys., 540, 110985, (2021).
- [40] A. Hasanzadeh, S. Pakdel, J. Azamat, H. Erfan-Niya, A. Khataee, Materials Today Communications, 28, 102651, (2021).
- [41] N. Karimzadeh, J. Azamat, H. Erfan-Niya, J. Mol. Graphics Modell., 110, 108059, (2022).
- [42] G.M. Torrie, J.P. Valleau, J. Comput. Phys., 23, 187-199, (1977).
- [43] B. Roux, Comput. Phys. Commun., 91, 275-282, (1995).
- [44] P. Wang, W. Li, C. Du, X. Zheng, X. Sun, Y. Yan, J.J.C.M.S. Zhang, 140, 284-289, (2017).
- [45] R.W. Baker, B.T. Low, Macromolecules, 47, 6999-7013, (2014).
- [46] J. Pires, J. Fernandes, A.C. Fernandes, M. Pinto, Sep. Sci. Technol., 52, 51-57, (2017).



Molecular dynamics simulation of separation of methane/carbon dioxide gas mixture by zeolite membrane

J. Azamat

Faculty of Basic Sciences, Farhangian University, Tehran, Iran

Abstract:

Natural gas is considered as the main raw material in the chemical industry and gas refining processes are of great importance. Although methane is a major component of natural gas, there are significant amounts of other nuisance gases in addition to methane. Therefore, one of the most important stages of natural gas purification is the removal of these gases. One of these gases is carbon dioxide, which is found in gas deposits along with methane. The purpose of this project is to investigate the performance of zeolite membrane to remove this type of nuisance gases. In this regard, methane/carbon dioxide gas mixture was investigated and the process of separation of carbon dioxide from methane by MFI zeolite membrane was investigated by molecular dynamics simulation method. In order to separate this gas mixture, external hydrostatic pressure was applied to the system and the effect of temperature rise on the separation performance was examined. Also, the effect of feed composition in the separation process was investigated. The results showed that carbon dioxide molecules were able to pass through the membrane but methane gas molecules were not able to pass. Therefore, it can be said that MFI zeolite membrane can be a suitable membrane for separation of methane/carbon dioxide mixture in industry.

Keywords: Molecular dynamics simulation, Gas separation, Methane, Carbon dioxide, Zeolite.